Zur Frage der chemischen Bindung. II.

Zum Verständnis der organischen Chemie.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. November 1931.)

Aus Überlegungen zur Deutung der chemischen Bindung (Slater, Pauling u. a.) folgt ein einfaches System von Valenzregeln. Im Falle lokalisierter Bindungen führt es auf das empirisch begründete Regelsystem der organischen Chemie, wenn man noch gewisse Annahmen über die Größe von Energien hinzufügt. Als Beispiel nichtlokalisierter Bindungen wird das Benzol behandelt. Im Anhang wird die Gültigkeit der gemachten Annahme über die Energien geprüft.

Die große Mannigfaltigkeit der Verbindungen der organischen Chemie leitet der Chemiker aus wenigen einfachen Regeln ab; unter ihnen stehen an erster Stelle solche Regeln, die die Valenz betreffen. Da die Einordnung der Valenz in die Quantentheorie der Atome und Molekeln weitgehend gelungen zu sein scheint, ist es an der Zeit, nachzuprüfen, ob die quantentheoretisch fundierten Valenzeigenschaften mit den Valenzregeln der organischen Chemie übereinstimmen. Bei dieser Untersuchung wird sich zeigen, daß die aus qualitativen Annahmen über die Größenordnung der verschiedenen Kräfte in der Molekel und aus den Symmetrieverhältnissen abgeleiteten und daher ziemlich gesicherten Sätze *ein System der organischen Chemie* ergeben, *das*, auch was die Valenzregeln anlangt, *mehr Möglichkeiten liefert, als in der Natur befolgt werden*. Nimmt man noch einige mehr quantitative Aussagen, die aber die Zulässigkeit, bestimmte Störungsverfahren beim ersten Schritt abzubrechen, voraussetzen und weniger sicher erscheinen, hinzu, so kann man *das empirische Valenzregelsystem* der organischen Chemiker erhalten.

Die wesentlichen Fortschritte in der neueren Zeit zur Lösung der aufgeworfenen Frage sind von Slater und Pauling gemacht worden durch ihre Deutung der gewinkelten Valenz[1]).

Wir beschränken uns hier auf die Auffassungen der chemischen Bindung, die die Eigenfunktion der Molekel annähert durch Kombinationen (Summen von Produkten) von Eigenfunktionen einzelner Elektronen in den Zentralfeldern der beteiligten Atome. Von diesen Auffassungen sind zwei genauer durchgeführt [in einer früheren Arbeit[2]) b) und c) genannt]. Slater

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **37**, 481; **38**, 1109, 1931. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367, 1931.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1931 (im folgenden I genannt).

(Auffassung b) denkt sich den Zustand der Molekel durch Quantenzahlen der einzelnen Elektronen der beteiligten Atome beschrieben. Dadurch wird vor Einführung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen untereinander und den Elektronen mit den fremden Atomen ein Zustand von im allgemeinen hoher Entartung gegeben. Slater beschränkt sich nun auf diejenigen der oben genannten Kombinationen, die diesen Zustand beschreiben und berechnet nach Einführung der Wechselwirkungen die chemischen Energien gleichzeitig mit der Aufspaltung der Atomterme. Von Bindung spricht er, wenn das oder die hauptsächlich in der Energie auftretenden (negativ angenommenen) *Austauschintegrale*

$$\int H(1, 2)\, \psi(1)\, \varphi(2)\, \varphi(1)\, \psi(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

positiven Faktor haben. Der allgemeine Fall läßt sich nicht einfach beschreiben; in wichtigen Fällen ist es aber so, daß für die Bindung zwischen zwei Atomen gerade ein Austauschglied wesentlich ist, in das zwei Elektroneneigenfunktionen, je eine aus den beiden Atomen, eingehen, und daß diese Elektroneneigenfunktionen zu keiner anderen Bindung beitragen. Man erhält also gerade das, was dem chemischen Valenzstrich entspricht. Wir sprechen dann von *lokalisierten Bindungen*.

Eine primitivere Auffassung[1]) (c) beschränkt sich auf solche Kombinationen, die aus Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen der Molekel

---

[1]) F. Hund, I. Das Verhältnis der Auffassungen b) und c) sei noch einmal kurz am Falle zweier Atome mit je einem Elektron (Eigenfunktionen a und b) erläutert. Ein allgemeines Verfahren, das auch die betrachteten mit umfaßt, besteht darin, die Eigenfunktion der Molekel durch die Eigenfunktionen aller Zustände der beiden Atome anzunähern. Für großen Abstand kommen natürlich nur die Grundzustände wesentlich in Betracht. Für geringere Abstände sind auch die höheren Terme von Einfluß (diesen untersuchen ja London und Eisenschitz). Für die wirklichen Abstände in der Molekel dürften aber auch gerade die Ionenterme Einfluß haben, da sie allein wegen der elektrostatischen Anziehung starke Bindung geben. Wenn wir nur die tiefsten Atom- und Ionenterme mitnehmen, so bedeutet das eine Darstellung der Eigenfunktion der Molekel in der Form:

Singulett: $a(1)\, b(2) + b(1)\, a(2) + \lambda\, a(1)\, a(2) + \mu\, b(1)\, b(2)$,
Triplett: $a(1)\, b(2) - b(1)\, a(2)$.

Auffassung b) und c) entstehen daraus durch Einengung der Eigenfunktionen. Slater (b) setzt mit Heitler und London $\lambda = \mu = 0$. Auffassung c) berücksichtigt diejenigen der angegebenen Kombinationen, die Produkte von Funktionen je eines Elektrons sind. Zwei davon sind die Singulettfunktionen mit $\lambda = \mu = 1$ und $\lambda = \mu = -1$. Die anderen sind

$$a(1)\, a(2) - b(1)\, b(2) \mp [a(1)\, b(2) - b(1)\, a(2)] = [a(1) \pm b(1)][a(2) \mp b(2)].$$

Die in der Hamiltonfunktion auftretenden Wechselwirkungen von Elektronen werden durch eine Abschirmung ersetzt, in der Rechnung tritt dann nichts Schlimmeres auf als Integrale, die nur Koordinaten eines einzigen Elektrons

zusammengesetzt sind. Hier tritt Bindung dann ein, wenn Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel durch Addition von Eigenfunktionen der Elektronen in Zentralfeldern entstehen, wenn also *Resonanzintegrale* ($\int u \psi \varphi d\tau$) positiven Faktor haben. In vielen Fällen sind an einer solchen Bindung gerade zwei Eigenfunktionen von Elektronen der beiden benachbarten Atome beteiligt, man erhält also wieder das durch den Valenzstrich bezeichnete Verhalten. In der Auffassung c) wird die chemische Bindung als ein grober Effekt betrachtet, der auch in einem Modell auftritt, das die feinere (nicht durch Abschirmung darstellbare) Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt. Die für uns wesentlichen Ergebnisse der beiden Auffassungen stimmen überein[1]).

Nach ihnen sind die verschiedenen *Valenzen* (als Inbegriffe der Bindungsmöglichkeiten eines Atoms) bestimmt durch die außerhalb von abgeschlossenen Schalen vorhandenen oder an abgeschlossenen Schalen fehlenden Elektronen der Atome. Es gibt s-, p-, p^2-, p^3-, q-, q^2-, q^3-, q^4-Valenzen und die Übergänge zwischen s, q und p. Von einer q^n-Valenz sprechen wir, wenn s- und p-Elektronen ungefähr gleich stark gebunden sind (die Mg-Valenz ist eine q^2-, die C-Valenz eine q^4-Valenz)[2]).

Die *lokalisierten Bindungen* sind σ- oder π-Bindungen oder aus solchen zusammengesetzte Mehrfachbindungen[3]). σ-Bindungen sind „drehbar“, π-Bindungen und $\sigma\pi$-Doppelbindungen (Hückel) sind „nicht drehbar“. Genau genommen gehört zum Wegfall der Drehbarkeit außer der π-Bindung noch eine Asymmetrie der Molekel zur Achse dieser Bindung; wir wollen aber auf diesen von Hückel ja genau auseinandergesetzten Umstand nicht nochmal eingehen[4]). Von einer s-Valenz kann nur eine σ-Bindung ausgehen. Von einer p^2- oder p^3-Valenz kann keine $\sigma\sigma$-Doppelbindung ausgehen; zwei σ-Bindungen, die von p^2 oder p^3 ausgehen, müssen einen Winkel

enthalten und sich anschaulich interpretieren lassen. Der Einfluß der feineren Wechselwirkung, der noch hinzukommt (und die Symmetrisierung der Eigenfunktionen in den Elektronen erfordert), ist dann qualitativ wie bei Atomspektren; in unserem Beispiel bedeutet er die Aufspaltung eines Terms in ein Triplett und ein Singulett, die, verglichen mit den chemischen Kräften, klein ist. Auffassung c) ist für große Kernabstände keine brauchbare Näherung. Ihren Hauptvorteil sehen wir außer in der Einfachheit noch in der Möglichkeit, das Zuordnungsschema anzuwenden.

[1]) Einige Ergebnisse (z. B. über die gewinkelte Valenz) erscheinen in b) als Folge grob quantitativer Unterschiede von Werten der Austauschintegrale, während sie in c) schon qualitativ herauskommen (Resonanzintegrale werden Null, wo Austauschintegrale nur klein werden).

[2]) Vgl. I, S. 28.

[3]) Wir schreiben also σ und π, wo in I σ^2 und π^2 steht.

[4]) Vgl. auch I, S. 29 f.

bilden. Drei von p^3 ausgehende σ-Bindungen dürfen nicht in einer Ebene liegen. Von q^3 kann keine dreifache σ-Bindung ausgehen, auch keine $\sigma\sigma$-Doppelbindung mit genau gegenüberliegender σ-Bindung. Vier von q^4 ausgehende σ-Bindungen liegen nicht in einer Ebene.

Da wir bei Molekeln aus vielen Atomen nur im Falle lokalisierter Bindungen (sie entsprechen dem Valenzstrich) einfache Ergebnisse erhalten, so müssen wir genauer untersuchen, wann wir lokalisierte Bindungen annehmen dürfen. In der Auffassung c) bedeutet Lokalisierung aller Bindungen, daß die Eigenfunktion des Grundzustandes der Molekel in der Form geschrieben wird

$$\chi_{ab}(1)\,\chi_{ac}(2)\ \ldots,$$

wo jeder Faktor χ eine Linearkombination von nur zwei Eigenfunktionen von Elektronen in Zentralfeldern ist:

$$\chi_{ab}(1) = \lambda a(1) + \mu b(1),$$

die aus zwei verschiedenen Atomen stammen (natürlich kommen nur Nachbarn in Betracht) und λa und μb zwischen den Atomen sich addieren.

Die aus (1) durch Permutieren der Elektronennummern und Linearkombinieren entstehenden Eigenfunktionen richtiger Symmetrie braucht man nicht zu bilden, solange man in erster Näherung die chemische Bindung als groß gegen den Einfluß der feineren Wechselwirkung der Elektronen ansieht (es genügt dann Einführung einer Abschirmung).

In dem früher[1] behandelten Beispiel $s - p^2 - s$ mit dem notwendigen Winkel bei p^2 sind die zunächst einzuführenden Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen der Molekel so, daß die Bindungen nicht lokalisiert sind. Man kann aber durch eine kleine Verschlechterung der Annäherung, die nicht schlimmer ist als die Vernachlässigung der feineren Wechselwirkung der Elektronen, Lokalisierung erreichen.

Seien (wie früher) der Einfachheit halber die beiden Atome mit s-Valenzen und die Abstände gleich, ψ die p-Eigenfunktion, deren Knotenebene die zur Ebene der drei Atome senkrechte Symmetriebene ist, χ die p-Eigenfunktion, die zu beiden Ebenen symmetrisch ist und φ und ω die s-Eigenfunktionen, so haben wir die Eigenfunktion der Molekel durch

$$\left.\begin{array}{l} \psi + \lambda(\varphi - \omega), \\ \chi + \mu(\varphi + \omega) \end{array}\right\} \qquad (1)$$

anzunähern. Jede Kombination liefert zwei Eigenfunktionen, von denen eine bindet. In der Molekel besetzen also die vier Elektronen gerade die bindenden Zustände. Die Bindungen sind aber nicht lokalisiert. Nehmen wir aber Summe und Differenz der angegebenen Funktionen

$$\left.\begin{array}{l} (\psi + \chi) + \nu\,\varphi + \varkappa\,\omega, \\ (\psi - \chi) - \nu\,\omega - \varkappa\,\varphi, \end{array}\right\} \qquad (2)$$

---

[1] I, S. 24f.

so zerstören wir die richtige Symmetrie gegenüber dem Kerngerüst; wir erhalten aber Lokalisierung[1]), indem $\varkappa$ wesentlich kleiner wird als ν. Sie ist am besten, wenn der Winkel bei p^2 ein rechter ist ($\varkappa = 0$). Die Einführung der lokalisierten Eigenfunktionen (2) bedeutet eine Verschlechterung; wir können nämlich von ihnen aus die Rechnung verbessern, indem wir Linearkombinationen zulassen. Die Rechnung ergibt dann automatisch Eigenfunktionen „richtiger Symmetrie". Verzichten wir auf die Symmetrie in den Elektronen, so erhalten wir die Eigenfunktionen (1). Die Verschlechterung ist gering, wenn die durch Symmetrisierung in den Kernen auftretenden Glieder der Energie klein sind gegen die chemische Energie; wir können dies hier annehmen, da wegen der Eindeutigkeit der Besetzung der Zustände im Gesamtterm durch Symmetrisierung keine Aufspaltung eintritt.

Im Beispiel $s - q^2 - s$ bei gestreckter Anordnung [in χ-Richtung; s-Eigenfunktion φ und ω, q-Eigenfunktionen, die für σ-Bindung in Betracht kommen, $\vartheta = f(r)$ und $\xi = \chi g(r)$] sind die Eigenfunktionen der Elektronen in der Molekel mit richtiger Symmetrie wieder

$$\vartheta + \lambda(\varphi + \omega),$$
$$\xi + \mu(\varphi - \omega),$$

wir lokalisieren die Bindung durch Einführen der Summe und Differenz

$$\vartheta + \xi + \nu\varphi + \varkappa\omega,$$
$$\vartheta - \xi + \nu\omega + \varkappa\varphi.$$

Im allgemeinen läßt sich *Lokalisierung* oder wenigstens genäherte Lokalisierung erreichen, wenn in jedem Atom genügend Eigenfunktionen einzelner Elektronen vorhanden sind, die für die Bindung in Betracht kommen, und genügend Elektronen für die Elektroneneigenfunktionen der Molekel (Eindeutigkeit der Besetzung der Zustände).

Im Falle sps oder sqs mit drei Elektronen ist die Lokalisierung eine schlechte Näherung, da bei der Symmetrisierung Termaufspaltung eintritt. Die wirkliche Elektronenverteilung muß ja auch bei gleichen s-Atomen und Abständen in ihnen symmetrisch sein. (Der stabile Zustand wird hier allerdings meist ein Fall ungleicher Abstände sein, nämlich eine s—p-Molekel und ein s-Atom.)

Betrachtet man jetzt die *Gesamtheit der* unter der Annahme lokalisierter Bindungen aufgestellten *Regeln,* so sieht man, daß sie *noch nicht das System der organischen Chemie* liefern. Vielmehr sind nach diesen Regeln weit mehr Verbindungen möglich, als der Organiker kennt. So scheint am O-Atom immer ein Winkel zu sein; die Einfachbindungen scheinen alle „drehbar", die Mehrfachbindungen „nicht drehbar" zu sein.

Von Regeln, die dem Übergang von homöopolarer zu heteropolarer Bindung angehören und die sich auch theoretisch begründen ließen, wollen wir hier absehen, da sie in der organischen Chemie nur in zweiter Linie in Betracht kommen. Dann bleiben uns für die Reduktion unseres theoretisch abgeleiteten Systems von Regeln über Valenzen und Bindungen noch Untersuchungen über die *relative Festigkeit der verschiedenen in einem*

[1]) Man sieht, wie die Überlegung der Slater-Paulingschen entspricht.

gegebenen Falle möglichen Bindungen (wie es auch Slater und Pauling taten). Einige solcher möglichen Anordnungen von Bindungen um eine Valenz sind durch ihre Symmetrie ausgezeichnet und daher ist ihre Bevorzugung plausibel, wie die Anordnung der vier von q^4 ausgehenden σ-Bindungen in Form des regulären Tetraeders. Bei anderen Anordnungen kommt es auf quantitative Unterschiede an (wie die Bevorzugung der σ- vor der π-Bindung bei Slater und Pauling); da müssen wir sehr vorsichtig sein, da keine der bisher durchgeführten Näherungsmethoden bei den Kernabständen, die in der Molekel vorkommen, noch brauchbar konvergiert. Wir müssen wohl so verfahren, daß wir gewisse in der rohen Näherungsrechnung sich ergebende Unterschiede als Hypothesen einführen.

Wenn eine p-, p^2- oder p^3-Valenz durch s-Valenzen abgesättigt wird, gehen von ihr nur σ-Bindungen aus. Die relative Festigkeit von σ- und π-Bindungen ist also nur von Bedeutung, wenn die Partner p-Valenzen haben. Dann können wir annehmen, daß die p-Elektronen zweier Atome, die eine Bindung eingehen, ungefähr gleich fest gebunden sind. Sowohl die Betrachtung der Austauschintegrale in b) wie die der Resonanzintegrale[1]) in c) zeigt, daß für große Kernabstände der Molekelterm tiefer liegt, der die σ-Bindung hat. Das gilt in c) sowohl, wenn einfach zwei bindende Elektronen da sind, als auch, wenn der Überschuß der bindenden über die lockernden Elektronen zwei beträgt. Bei den Kernabständen, die wirklich in der Molekel vorliegen, ist dieses Ergebnis nicht mehr sicher, wir machen (mit Slater und Pauling) die *Hypothese*, daß auch da *die σ-Bindung fester ist als die π-Bindung*. Wenn einmal eine σ-Bindung vorliegt, so ist eine zweite σ-Bindung, die vom gleichen Atom in der gleichen oder entgegengesetzten Richtung geht, unmöglich. Eine von p, p^2 oder p^3 ausgehende *Einfachbindung* ist also immer eine σ-Bindung und daher „*drehbar*"; eine von p^2 oder p^3 ausgehende *Doppelbindung* ist eine $\sigma\pi$-Bindung und daher *nicht* „*drehbar*".

Wenn zwei Partner q-, q^2-, q^3- oder q^4-Valenzen haben und die entsprechenden Elektronen bei beiden ungefähr gleich stark gebunden sind, so erhält man für geringen sp-Abstand und großen Kernabstand die Reihenfolge σ, π, σ für die Bindungen. Wenn wir diese Reihenfolge auch für die wirklichen Kernabstände gültig ansehen, so sind auch die von q, q^2, ... ausgehenden *Einfachbindungen* stets σ-Bindungen. Eine *Doppelbindung* ist eine $\sigma\pi$-Bindung, also „*nicht drehbar*". Eine *Dreifachbindung* ist $\sigma\pi\pi$; ihre Drehbarkeit ist gleichgültig, da ein vierter Partner (wie wir

[1]) Im einfachsten Falle schon bei J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

sehen werden) sich in der entgegengesetzten Richtung und nicht im Winkel ansetzt.

Da unter den gemachten Voraussetzungen die *π-Bindung nur* auftritt, *um eine schon vorhandene σ-Bindung zur Doppelbindung zu ergänzen,* wird das theoretische System der Valenzregeln gerade so abgeändert, daß es sich dem empirischen nähert. Man erhält genau *das Regelsystem der organischen Chemie,* wenn man nur p-, p^2-, p^3- und q^4-Valenzen betrachtet.

Wir stellen nun *die zu erwartenden Verknüpfungen von Valenzen und Bindungen* zusammen. Dabei betrachten wir im Einzelfall als gegeben die Art der Valenz ($s, p, p^2, \ldots$) und die Angabe, wieviel Mehrfachbindungen davon ausgehen sollen. Wenn nach den eben angegebenen Regeln, sowohl den qualitativ einfach einzusehenden wie den hypothetischen Regeln über die energetische Reihenfolge, im Einzelfall mehrere Anordnungen möglich sind, wird die symmetrischste als wahrscheinlich angenommen. Im Falle der q^2-Valenz und zwei Einfachbindungen haben wir als in die Bindung eingehende q-Eigenfunktionen zwei Linearkombinationen der vier Eigenfunktionen

$$\varphi = f(r), \qquad \xi = x \cdot g(r), \qquad \eta = y \cdot g(r), \qquad \zeta = z \cdot g(r)$$

zu bilden (wenn wesentlich, ist xy die Zeichenebene und die x-Achse liegt in der Richtung einer Bindung). Für σ-Bindungen in der x-Richtung sind brauchbar

$$\lambda \varphi + \mu \xi,$$

die symmetrischste Anordnung der zwei Bindungen ist die Entgegensetzung mit den einander orthogonalen Eigenfunktionen

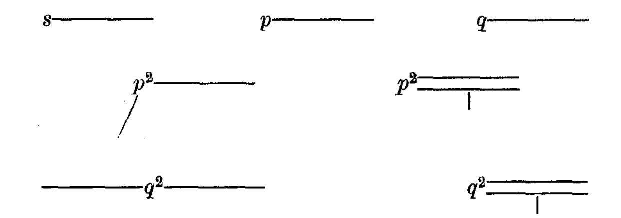
$$\varphi + \xi,$$
$$\varphi - \xi.$$

Natürlich kann auch eine gewinkelte Anordnung, etwa mit ξ und η (wie bei p^2) energetisch möglich sein. Im Falle q^3 mit einer Doppel- und einer Einfachbindung verbraucht die π-Bindung zunächst η (oder ξ), für die beiden σ-Bindungen bleiben φ, ξ, ζ (oder [illegible]), die symmetrischste Anordnung ist wieder die durch $\varphi + \xi$ und $\varphi - \xi$ gegebene. Im Falle q^4 mit einer Doppel- und zwei Einfachbindungen bleiben nach Verbrauch von ζ für die π-Bindung noch φ, ξ, η. Die symmetrischste Anordnung der drei σ-Bindungen entspricht den drei orthogonalen Linearkombinationen

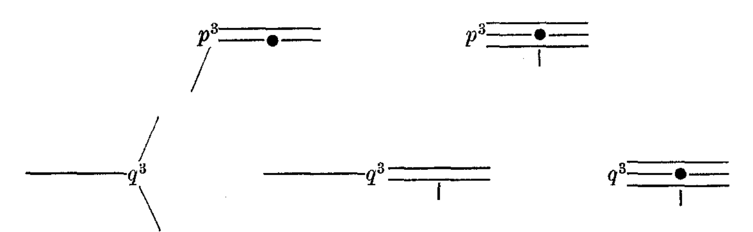
$$\xi + \lambda \varphi,$$
$$\tfrac{1}{2} \xi + \tfrac{1}{2} \sqrt{3}\, \eta + \lambda \varphi,$$
$$\tfrac{1}{2} \xi - \tfrac{1}{2} \sqrt{3}\, \eta + \lambda \varphi,$$

die durch Drehung um 120^0 in der xy-Ebene auseinander hervorgehen.

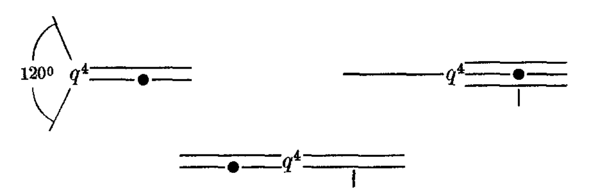
In den nun folgenden Schematen bedeutet ——— eine σ-Bindung, ——┬—— eine π-Bindung mit Knotenebene senkrecht zur Zeichenebene, ——●—— eine π-Bindung mit Knotenebene in der Zeichenebene (wenn Unterscheidung wesentlich).



p^3 mit drei σ-Bindungen in Pyramidenanordnung, ferner:



q^4 mit vier σ-Bindungen in Tetraederanordnung, ferner:



Das Schema stimmt bei den s-, p-, p^2-, p^3- und q^4-Valenzen mit den Regeln der organischen Chemie überein. Wir betrachten einige *Beispiele.*

Für den Winkel am O nehmen die Chemiker wegen der Ersetzbarkeit eines C in aliphatischen Ringen durch ein O etwa 110° an. Aus der Tatsache, daß das Dioxan

H_2C——CH_2
O〈 〉O
H_2C——CH_2

ein elektrisches Moment hat[1]), muß man schließen, daß es nicht eben ist, daß also der Gleichgewichtswinkel am O kleiner als 140° ist [2 (180 — 110) = 140]. Aus Slaters und Paulings Betrachtungen (und den in I) folgt nur,

[1]) R. Sängewald u. A. Weissberger, Phys. ZS. **30**, 268, 1929.

daß er zwischen 90° und 180° liegt. Bei vielen O-Verbindungen können aus qualitativen Gründen nur σ-Bindungen vom O-Atom ausgehen (z. B. H_2O). Bei H_2O_2 wäre die Anordnung H—O—O—H mit einer π-Bindung zwischen den O qualitativ möglich, die Molekel könnte dann auch gestreckt sein. Die hohe Dielektrizitätskonstante der wässerigen Lösung (> 81) zeigt aber, daß die Molekel gewinkelt ist; wir möchten also auch hier im Einklang mit unserer allgemeinen Annahme zwischen den O σ-Bindung annehmen. Die Isomeren



beweisen den Winkel bei N (p^3-Valenz) und die Nichtdrehbarkeit der Doppelbindung. Eine kleine Abweichung von den Vorstellungen der organischen Chemiker bedeuten vielleicht die Winkel 120° am C-Atom mit einer Doppel- und zwei Einfachbindungen (die schematische Anwendung des Tetraeders gibt 125°, 110°, 125°). Die gestreckte Anordnung am C mit einer Dreifachbindung zeigt sich im Fehlen eines Dipols bei C_2H_2. Bei C mit zwei Doppelbindungen stehen die Ebenen der Doppelbindungen aufeinander senkrecht (im Einklang mit den Vorstellungen der Chemiker).

Die Annahme, daß die σ-Bindung vor der π-Bindung energetisch bevorzugt ist, läßt sich nur für den Fall plausibel machen, daß der Einfluß anderer Bindungen des gleichen Atoms vernachlässigt werden kann. Wenn z. B. zwei Atome schon durch eine σ-Bindung verbunden sind, so kann die Bindung nur zu einer Doppelbindung ergänzt werden, daß eine π-Bindung hinzutritt. Entsprechend könnte es sein, wenn man verlangt, daß ein C-Atom mit zwei Nachbarn durch Einfachbindungen verbunden werden soll, die einen spitzen Winkel bilden. Zwei σ-Bindungen sind dann (wie man leicht sieht) energetisch gar nicht günstig, während eine π-Bindung eine unter spitzem Winkel dazu stehende σ-Bindung nicht zu beeinträchtigen braucht. Da könnte also auch einmal die π-Einfachbindung vorkommen.

Folgender Umstand mag damit zusammenhängen. Die molaren Verbrennungswärmen der gasförmigen Ringsubstanzen[1] $(CH_2)_n$ sind nur

[1] Vgl. z. B. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, S. 58. Leipzig 1931. G. Wittig, Stereochemie, S. 141. Leipzig 1930.

für $n \geqq 5$ der Zahl der Ringglieder proportional ($n \cdot 158$ kcal/Mol); beim 4-Ring ist sie etwa 30 kcal/Mol zu hoch, beim 3-Ring auch etwa 30 kcal/Mol. Man deutet das im Sinne der „Spannungstheorie" durch die Abänderung der Winkel an den C-Atomen (9,7° beim 4-Ring, 24,7° beim 3-Ring). Nun ist sehr auffallend, daß die Abweichung beim 3-Ring nicht höher (pro Ringglied nur wenig höher) ist als beim 4-Ring. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dort nicht mehr drei σ-Bindungen vorliegen; im Falle des „Zweirings" C_2H_4 mit der Verbrennungswärme $2 \cdot 158 + 24$ haben wir ja eine $\sigma\,\pi$-Doppelbindung. Das Eintreten der π-Bindungen kann beim 3-Ring wegen der Symmetrie der Molekel natürlich nicht in Form einer oder zweier lokalisierter π-Bindungen geschehen; es ist aber zu erwarten, daß von den sechs Elektronen, die für die C—C-Bindungen verfügbar sind, einige in Zustände kommen, deren Eigenfunktionen einen Knoten in der Ringebene haben. Die Erhöhung der Verbrennungswärme um 30 kcal/Mol rührt dann nicht von der Spannung her, sondern von der geringeren Festigkeit der (nichtlokalisierten) π-Bindung (bei C_2H_4 beträgt der Unterschied zwischen σ- und π-Bindung 24 kcal/Mol)[1].

Der wichtigste Fall *nichtlokalisierter Bindungen* tritt dann auf, wenn die vorhandenen Elektronen zu wenig sind, um die bei gegebener oder naheliegender Anordnung der Atome möglichen Bindungen mit je zwei Elektronen auszufüllen. Systeme mit nichtlokalisierten Bindungen sind die meisten *Kristallgitter* (uns interessieren nur die festen). Es gehören dazu aber auch die *aromatischen Ringverbindungen der organischen Chemie.*

Wir betrachten das *Benzol* und setzen bei der Untersuchung voraus, daß eine Kette oder ein Ring aus Gruppen CH gebildet werden soll. Die Überlegung soll zeigen, in welcher Weise der ebene Ring mit sechs Gliedern bevorzugt ist. Die Überlegung wird ein Stück weit der von Hückel[2]) entsprechen.

Von den vier Elektronen der q^4-Valenz eines C-Atoms werden möglichst viele zu σ-Bindungen benutzt; es werden also von jedem C-Atom aus drei σ-Bindungen gebildet, eine nach H, die andere nach den benachbarten C (von den Enden einer etwaigen Kette sehen wir ab). Man kann im Zweifel sein, ob die C—C-Bindungen lokalisierte Bindungen sind. Sie sind es, wenn man aus den q-Eigenfunktionen drei solche Linearkombinationen

---

[1]) Die von Grimm und Wolff (Geiger-Scheels Handb. d. Phys. XXIV, 536, 1926) berechneten Zahlen geben ungefähr das gleiche.

[2]) E. Hückel, ZS. f. Phys. 70, 204, 1931.

bilden kann, daß für jeden Nachbarn eine davon hauptsächlich in Betracht kommt. Dies ist aber der Fall. Jetzt bleibt noch pro C-Atom ein Elektron übrig, das nicht in einer σ-Bindung untergebracht werden kann ($\sigma\sigma$-Doppelbindungen sind energetisch sehr ungünstig). Wollte man mit lokalisierten Bindungen auskommen, so muß man jedes C-Atom mit einem seiner Nachbarn statt mit der σ-Bindung mit einer $\sigma\,\pi$-Doppelbindung verbinden; man erhielte eine Kette oder einen Ring mit abwechselnden C—C-Einfach- und C—C-Doppelbindungen. Die bevorzugte Anordnung von einer Doppel- und zwei Einfachbindungen um eine q^4-Valenz herum ist die der drei Bindungen in einer Ebene mit Winkeln von 120°. Das einfachste Gebilde, das so entstehen kann, ist der ebene Ring mit *sechs* Gliedern. Dann verliert wegen der Symmetrie die Lokalisierung der π-Bindungen ihren Sinn und wir haben die sechs überzähligen Elektronen in Eigenfunktionen der Molekel unterzubringen, die die Ringebene als Knotenebene haben und den Symmetrieeigenschaften des regulären Sechsecks entsprechen[1]).

Geht man vom Benzol durch Zufügung von H-Atomen zu den Hydrobenzolen über, so werden die π-Bindungen lokalisiert.

Auch die *mehrfachen Ringe* unter den aromatischen Verbindungen (Naphthalin, Anthracen) sind offenbar ebene Gebilde mit nichtlokalisierten π-Bindungen, lokalisierten σ-Bindungen und Winkeln von genau 120°.

Anhang.

Im vorangehenden wurde eine bestimmte Annahme über die energetische Reihenfolge von σ- und π-Bindungen zwischen Atomen mit p- oder q-Valenzen gemacht. Wir wollen jetzt die Berechtigung dieser Annahme untersuchen, dabei benutzen wir Auffassung c), bei großem Abstand vergleichen wir also Resonanzintegrale, bei kleineren Abständen benutzen wir das Zuordnungsschema. Bei Beschränkung auf lokalisierte Bindungen genügt es, zwei Atome zu betrachten; der typische Fall ist der, wo (bei p-Valenzen) die p-Elektronen der beiden ungefähr gleich gebunden sind bzw. (bei q-Valenzen) die s- und p-Elektronen der beiden ungefähr gleich gebunden sind.

---

[1]) Wenn auch die Hückelsche Begründung der Auszeichnung des 6-Ringes vor anderen Ringen (durch Abschluß einer Elektronengruppe, die aber energetisch nicht weit von anderen entfernt ist) nicht als ausreichend angesehen werden kann, so bleiben doch seine Elektronenkonfiguration und die daraus gezogenen Schlüsse bestehen.

Wir betrachten zunächst den Fall gleicher Kerne (Ladung Ze); dann haben wir bei Benutzung von H-Eigenfunktionen die Resonanzintegrale $\left(\varrho \text{ ist der Kernabstand in Wasserstoffradien, } t = Z\frac{\varrho}{2}\right)$[1])

$$R_{\pi(2p)} = \frac{Z}{8}\left(1 + t + \frac{t^2}{3}\right)e^{-t},$$
$$R_{\sigma(2p)} = \frac{Z}{8}\left(-1 - t + \frac{t^3}{3}\right)e^{-t},$$
$$R_{\sigma(2s)} = \frac{Z}{8}\left(1 + t - \frac{2t^2}{3} + \frac{t^3}{3}\right)e^{-t}.$$

Für große ϱ sind also die von $2s$ und $2p$ herrührenden σ-Bindungen fester als die von $2p$ herrührende π-Bindung. Ebenso lockern die von $2s$ und $2p$ herrührenden σ-Zustände mit Knotenebene zwischen den Kernen stärker als die von $2p$ herrührenden π Zustände. Dieses Verhalten wird plausibel durch die stärkere „Überlappung" der s- und σ (p)-Atom-Eigenfunktionen [womit es auch von Slater und Pauling in der Auffassung b) plausibel gemacht worden ist]. Für kleinere Abstände ändert sich die Reihenfolge etwas. In Fig. 1 sind die für Bindung und Lockerung wesentlichen Glieder

$$\frac{R}{1+S} \quad \text{und} \quad \frac{R}{1-S}$$

dargestellt, es ist

$$S_{\pi(2p)} = \left(1 + t + \frac{t^2}{3} + \frac{t^4}{15}\right)e^{-t},$$
$$S_{\sigma(2p)} = \left(-1 - t - \frac{t^2}{5} + \frac{2t^3}{15} + \frac{t^4}{15}\right)e^{-t},$$
$$S_{\sigma(2s)} = \left(1 + t + \frac{2t^2}{5} + \frac{t^3}{15}\right)e^{-t}.$$

Aus dem Ergebnis zu schließen, daß für die Kernabstände der wirklichen Molekeln (t etwa 1 bis 2) die π (p)-Bindung fester sei als die σ (p)-Bindung, ist natürlich nicht erlaubt, da die Annäherung dann zu schlecht wird.

Vielmehr nehmen wir jetzt das Zuordnungsschema[2]) zu Hilfe und erhalten damit qualitativ folgende Bilder für die Terme einzelner Elektronen im Zweizentrensystem (Fig. 2 für größeren, Fig. 3 für geringen sp-Abstand gezeichnet). Wir erhalten danach bei p-Valenzen, die von Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen herrühren, bei nicht zu großem Abstand

[1]) Die Integrale bei Lennard-Jones, l. c.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930; dort ist das Verhalten für ganz große Abstände, die für die Molekel wenig Bedeutung haben, nicht berücksichtigt.

die π-Bindung als festere Bindung. Bei p-Valenzen, die von Lücken in abgeschlossenen Schalen herrühren, wird die σ-Bindung fester als die π-Bindung. Bei q-Valenzen, die von Elektronen herrühren, und q-Valenzen, die von Lücken herrühren, ist die Reihenfolge σ, π, σ. Der letzte Fall ist

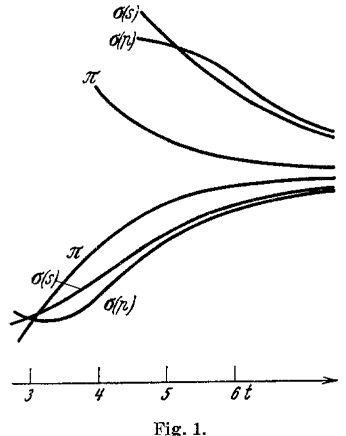


Fig. 1.
Resonanzglieder bei den σ- und π-Bindungen der $2\,s$- und $2\,p$-Elektronen.

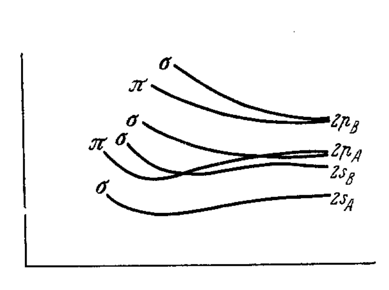
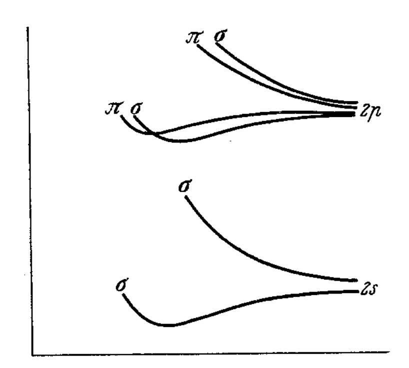


Fig. 4.
$\sigma\,(2\,s)$-, $\sigma\,(2\,p)$-, $\pi\,(2\,p)$-Elektronenterme in einer Molekel mit zwei wenig verschiedenen Kernen.



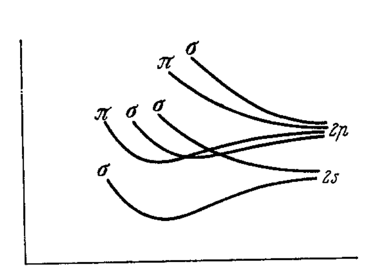


Fig. 2. Fig. 3.
$\sigma\,(2\,s)$-, $\sigma\,(2\,p)$-, $\pi\,(2\,p)$-Elektronenterme in einer Molekel mit zwei gleichen Kernen.

für uns der wichtigste. Die benutzte Näherung reicht keineswegs aus, die Reihenfolge σ, π, σ als bewiesen anzusehen, wir fügten sie daher oben als Annahme in unsere Betrachtungen ein.

Man sieht leicht, wie die Figuren abzuändern sind, wenn die Atome nicht gleich und die Elektronen daher beiderseits nur ungefähr gleich gebunden sind (Fig. 4 für kleineren $s\,p$-Abstand).